

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 10166718
PUBLICATION DATE : 23-06-98

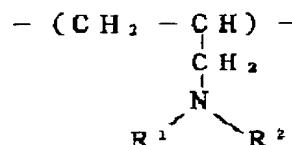
APPLICATION DATE : 06-12-96
APPLICATION NUMBER : 08340366

APPLICANT : NITTO BOSEKI CO LTD;

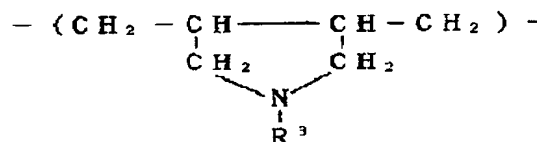
INVENTOR : HAYASHI IKUO;

INT.CL. : B41M 5/00 B05D 5/04 C08J 7/04
D21H 27/00

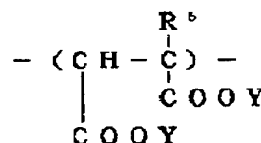
TITLE : INK JET RECORDING MEDIUM



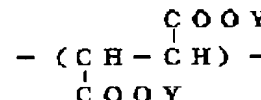
I



II



III



IV

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To improve the water resistance and color fastness to light by adding a specified amphoteric polymeric compound having an allylamine unit expressed by a specific formula, a cationic unit selected from inorganic acid salts and organic acid salts and an anionic unit expressed by a specific formula as an essential component.

SOLUTION: In an ink jet recording medium, a specified amphoteric polymeric compound having an allylamine unit expressed by structural formulas I, II stated separately (where R^1 , R^2 are a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, a cyclohexyl group, R^3 a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, and a benzyl group, R^4 a hydrogen atom, a methyl group, an ethyl group, and a benzyl group, X is an anion), at least one type of cationic units selected from inorganic acids and salts and organic acids and salts, and at least one type of anionic units expressed by structural formulas III, IV stated separately (R^6 is a hydrogen atom, a methyl group, Y is hydrogen, Na, K, NH_4 , $1/2Ca$, $1/2Mg$) are contained as an essential component.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166718

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl. ⁴	識別記号	P I
B 4 1 M 5/00		B 4 1 M 5/00 B
B 0 5 D 5/04		B 0 5 D 5/04
C 0 8 J 7/04		C 0 8 J 7/04 H
D 2 1 H 27/00		D 2 1 H 5/00 Z
審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 9 頁)		

(21) 出願番号 特願平9-340366

(22) 出願日 平成8年(1996)12月6日

(71) 出願人 000003975

日東紡績株式会社

福島県福島市細野目字東1番地

(72) 発明者 林 郁夫

福島県郡山市富久山町久保田字愛宕55番10

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録媒体

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、水性インク画像の耐水性及び耐光性の良いインクジェット記録媒体を提供することである。

【解決手段】 アリルアミン等の特定のカチオン単位の少なくとも1種と、マレイン酸等のアニオン単位の少なくとも1種とを有する特定両性高分子化合物を、必須成分として含むことを特徴とするインクジェット記録媒体。

(2)

特開平10-166718

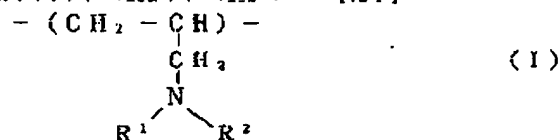
1

2

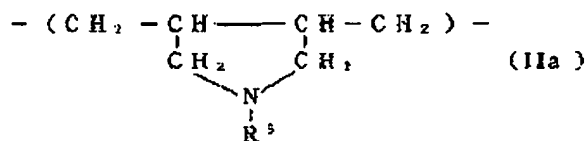
【特許請求の範囲】

*), (IIIa), (IIIb),

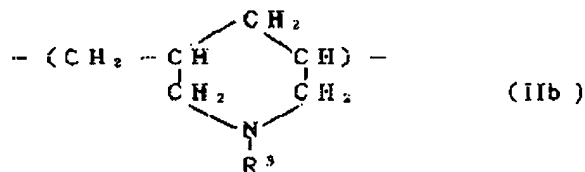
【請求項1】 下記の構造式 (I), (IIa), (IIb) * 【化1】



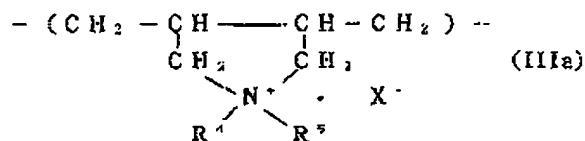
【化2】



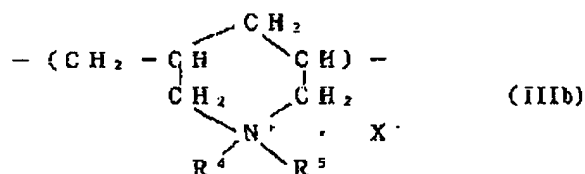
【化3】



【化4】



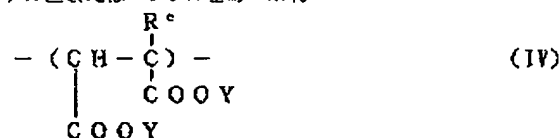
【化5】



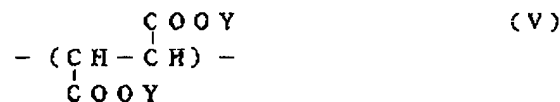
(ただし、上記式 (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb) 中, R¹ および R² は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはシクロヘキシル基であり、R³ は、水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基あり、R⁴ および R⁵ は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基あ

※り、Xは、アニオンである)で示されるアリルアミン系単位。その無機酸塩および有機酸塩から選ばれるカチオン単位の少なくとも1種と、下記の構造式 (IV), (V), (VI), (VII)

【化6】



【化7】



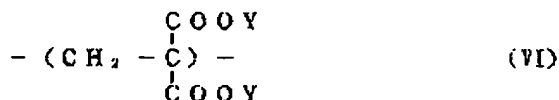
(3)

特開平10-166718

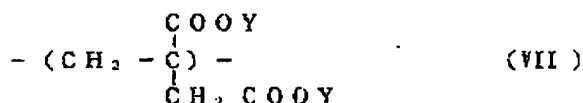
3

4

【化8】



【化9】



（ただし上記式（IV），（V），（VI），（VII）中、R^{*} は、水素原子またはメチル基であり、Yは、結合するカルボキシ基ごとにそれぞれに対して独立に水素、Na、K、NH₄、1/2Ca、1/2Mg、1/2Fe、1/3Al、1/3Feから選ばれるカチオンである）で示されるアニオン単位の数少なくとも1種とを有する特定両性高分子化合物を必須成分として含むことを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項2】 請求項1記載の特定両性高分子化合物に、非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物および請求項1記載の特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種を添加してなることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項3】 インクジェット記録媒体に染料を含む水性インクの液滴を付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法において、前記記録媒体に、請求項1記載の特定両性高分子化合物を存在させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録媒体に関する。詳しくは水性インク画像の耐水性及び耐光性に秀れたインクジェット記録媒体に関する。さらに、本発明は、インクジェット記録媒体に水性インクの液滴を付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法であって、かつ、耐水性及び耐光性の良い記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は製版の必要がなく、かつ現像定着をも必要とせず媒体に直接的に画像を形成する印刷方式として、またカラー化が容易であること等から情報記録の分野において近年著しい伸びを見せている。

【0003】一般にインクジェット記録は直径数十ミクロンの細孔からインクを加圧噴出させ、数mmまたは数十

mm離れに記録媒体上にドット記録を行うものであり、インクジェット記録に用いられるインクの染料は噴射の信頼性と画像濃度特性が要求されるため水溶性の直接染料、酸性染料、反応染料等が用いられている。しかしこれ等染料は水に対する溶解度が極めて大きいため、当然のことながら形成された後の画像に耐水性がなくインクジェット記録した印刷物を屋外に提示した場合、雨等により記録物ににじみが生じたり、また高湿度で長期保存するだけでもにじみが生じることもある。

20 【0004】これを改善する方法の1つとして、記録媒体をあらかじめカチオン性高分子電解質で処理する方法（例えば、特開昭56-84992号、特開昭59-20696）が提案されている。

【0005】しかし、これらの方法は、また耐水化付与の目的もある程度は達成することができるが、まだ十分ではなく、一層水に対する堅牢度の高いものの開発が望まれている。さらに、インクに水溶性染料を用いる第2の問題点としては耐光性が劣る点が挙げられる。すなわちこれ等の染料を用いたインクにより形成した画像の耐光性は十分でなくフェードメーター30時間照射により大きく退色し改善の必要が指摘されている。

30 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、さらに耐水性及び耐光性の良いインクジェット記録媒体を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは水性インク画像の耐水性および耐光堅牢度を改善したインクジェット記録媒体を得るために鋭意研究した結果、媒体を特定の両性高分子化合物で処理することによりこの二つの目的を同時に達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

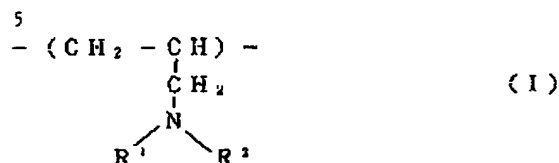
【0008】本発明は、下記の構造式（I），（IIa），（IIb），（IIIa），（IIIb），

【0009】

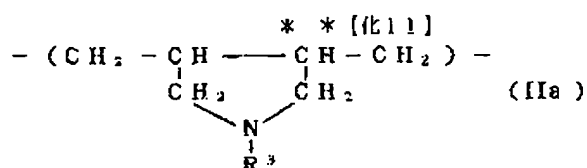
【化10】

(4)

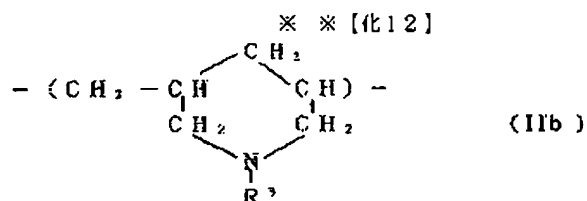
特開平10-166718



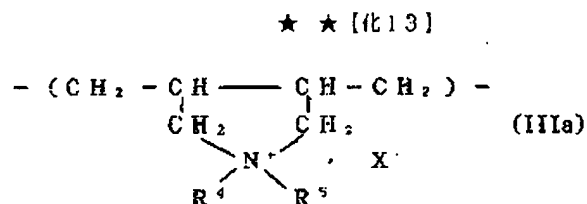
[0010]



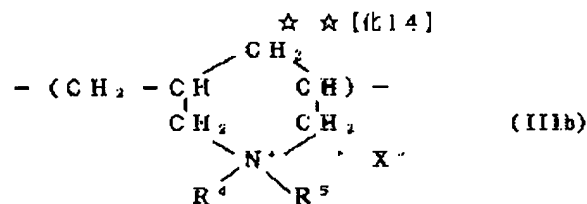
[0011]



[0012]



[0013]

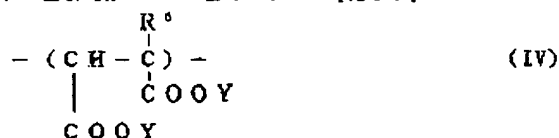


(ただし、上記式 (I)、(IIa)、(IIb)、(IIIa)、(IIIb) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはシクロヘキシル基であり、 R^3 は、水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基あり、 R^4 および R^5 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基あり、

◆り、Xは、アニオンである)で示されるアリルアミン系単位。その無機酸塩および有機酸塩から選ばれるカチオン単位の少なくとも1種と、下記の構造式 (IV)、(V)、(VI)、(VII)

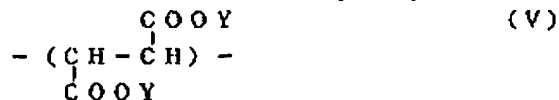
[0014]

[化15]



[0015]

** [化16]



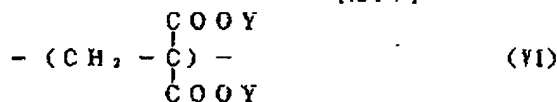
(5)

特開平10-166718

8

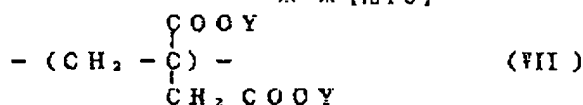
[0016]

* * [化17]



[0017]

* * [化18]



(ただし上記式 (IV), (V), (VI), (VII) 中、 R^* は、水素原子またはメチル基であり、Y は、結合するカルボキシ基ごとにそれぞれに対して独立に水素、Na、K、NH₄、1/2Ca、1/2Mg、1/2Fe、1/3Al、1/3Fe から選ばれるカチオンである) で示されるアニオン単位の数少なくとも1種とを有する特定両性高分子化合物 (以下、特定両性高分子化合物と略することもある) を必須成分として含むことを特徴とするインクジェット記録媒体である。また、本発明のインクジェット記録媒体では、特定両性高分子化合物に、非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物および特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種を添加しても良い。さらに、本発明は、インクジェット記録媒体に染料を含む水性インクの液滴を付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法において、前記記録媒体に、請求項1記載の特定両性高分子化合物を存在させておくことを特徴とするインクジェット記録方法である。

[0018] 本発明のインクジェット記録媒体は、染料を含むインクが付着しようとする記録媒体部分に、特定両性高分子化合物を存在させることを必須技術要件とするものであり、この必須技術要件により水性インク画像の耐水性および耐光性堅牢度を向上させたものである。したがって、本発明において、特定両性高分子化合物を含むインクジェット記録媒体とは、該媒体内部も含め全体的に特定両性高分子化合物が分散されていても良く、また、該媒体表面にのみ特定両性高分子化合物が存在していても良い。また、表面の一部に特定両性高分子化合物が存在していても構わない。

[0019] なお、本発明において、インクジェット記録とは、近年著しく使用されてきているブロッタ記録も含むものとする。

[0020]

【発明の実施の形態】 本発明において、記録媒体は、記録媒体の表面に特定両性高分子化合物を存在できるものなら特に限定しないが、特定両性高分子化合物の存在させやすさから、主として、紙またはプラスチックフィルムであるが、布帛、皮等の記録媒体も使用できる。プラスチックフィルムの素材は、塩化ビニル、ポリプロピレ

ン、ポリエステル等を例示できる。

[0021] 本発明において、特定両性高分子化合物を、インクジェット記録媒体に存在させる方法としては、以下の方法がある。

(1) 特定両性高分子化合物を水溶液とし、必要ならば、通常使用されるバインダー、例えば酸化デンプン、ポリビニルアルコール等と混合し、サイズプレス、ロールコーター等のコーターにより原紙に塗工する。

(2) 紙に、インク吸収能力の高い顔料 (例えば合成シリカ、合成アルミナ、炭酸カルシウム等) を含むバインダーで塗層し、形成したコート上の表面にエアナフコーター、スプレー等で特定両性高分子化合物水溶液を適用する。

(3) 上記顔料、バインダーからなる塗液中に上記の特定両性高分子化合物を添加し、その塗液を塗層する。

(4) 基紙本体中に抄紙の際、特定両性高分子化合物を添加しておく。

(5) プラスチック、布帛、皮製品等の表面に、特定両性高分子化合物の水溶液を、塗布または浸漬することによってそれらの表面に付着させて塗層を形成する。

(6) インクジェット記録媒体に、染料を含む水性インクの液滴を付着させる直前に、インクジェット記録媒体の少なくとも記録形成領域に特定両性高分子化合物を付着させるようにする。

[0022] 上記(1)で、特定両性高分子化合物を紙に塗工するときは、例えば、0.03~5W/V%の特定両性高分子化合物を含む塗工液を製造し、塗工液量を、通常、乾燥塗工量で1~50g/m²にすることができる。本発明のインクジェット記録媒体として、内部にも特定両性高分子化合物を含む紙を製造するときは、原料のパルプと共に、合成パルプや合成繊維を用いても良く、さらに、特定両性高分子化合物と共に、白色性顔料、例えば、酸化チタン、炭化カルシウム、ゼオライトを内添して、紙の白色度を向上させることができる。

[0023] 本発明のインクジェット記録媒体に画像を形成するために使用される水性インクは染料として水溶性の直接染料、酸性染料、反応性染料のうち少なくとも1種を含有すべきである。かかる染料は分子中にスルホン酸基、カルボキシル基などのアニオン基を有することにより水溶性が付与されているが、かかる染料を複記録

(6)

特開平10-166718

9

10

体（インクジェット記録媒体）の表面に付着、吸収させると、原料中のアニオン基と被記録媒体中のカチオン基がイオン結合して水不溶性の塩が形成され、この際、高いイオン密度を有する特定両性高分子化合物が特に有効であるものと考えられる。

【0024】本発明に用いる特定両性高分子化合物は、カチオン系モノマーとアニオン系モノマーとを共重合させて得ることができる。

【0025】カチオン系モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) モノアリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチルアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、N,N-ジエチルアリルアミン、N-シクロヘキシルアリルアミン、N-メチル、N-シクロヘキシルアリルアミン、N-エチル、N-シクロヘキシルアリルアミン、N,N-ジシクロヘキシルアリルアミンなどのモノアリルアミン類。

【0026】(2) ジアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-エチルジアリルアミン、N-ベンジルジアリルアミン、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、臭化ジアリルジメチルアンモニウム、沃化ジアリルジメチルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジメチルアンモニウム、塩化ジアリルジエチルアンモニウム、臭化ジアリルジエチルアンモニウム、沃化ジアリルジエチルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジエチルアンモニウム、塩化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、臭化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、沃化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルメチルベンジルアンモニウム、塩化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、臭化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、沃化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルエチルベンジルアンモニウム、塩化ジアリルジベンジルアンモニウム、臭化ジアリルジベンジルアンモニウム、沃化ジアリルジベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジベンジルアンモニウム、などのジアリルアミン類。

【0027】前記(1)または(2)のモノアリルアミン類またはジアリルアミン類においては夫々のアミン類の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩などの無機酸塩、または酢酸塩などの有機酸塩等を、共重合用の出発モノマーとしても良く、またこれらの塩類を出発モノマーとしても用いず、下記のアニオン系モノマーとの共重合後に上記の酸成分（無機酸または有機酸）を添加混合することによって当該酸成分を共重合体の中に入らせることができる。

【0028】一方、アニオン系モノマーの具体例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、またはそれら酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【0029】本発明で特に好ましい特定両性高分子化合

物は、上記カチオン系モノマーとして、モノアリルアミン、ジアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-ベンジルジアリルアミン、塩化ジアリルメチルアンモニウム、塩化ジアリルジメチルアンモニウムの中の少なくとも1種を用い、これをアニオン系モノマーのマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸の中の少なくとも1種と共重合させて得られる共重合体であり、この共重合体において、カチオン単位/アニオン単位の共重合モル比は5/1~1/3が好ましく、3/1~1/2が特に好ましい。この共重合体の分子量は、通常、1,000~500,000であり、好ましくは、1000~200,000である。この特定両性高分子化合物は、分子量が比較的小さく、そのため、水溶液にしたとき、粘度が高くないので、取扱上、好ましい。

【0030】次に、特定両性高分子化合物の製造方法について述べる。まず、カチオン系モノマーとアニオン系モノマーとを水に混合する。カチオン系モノマー/アニオン系モノマーのモル比は記述のように5/1~1/3が好ましく、3/1~1/2が特に好ましい。上記モル比が5/1を超える場合および1/3に満たない場合、重合収率が急速に低下する。重合時の水中におけるモノマー濃度はモノマーの種類によって異なるが、通常10~75%である。

【0031】この共重合反応は、ラジカル重合反応であり、ラジカル重合触媒の存在下に行われる。ラジカル重合触媒の種類は特に限定されるものではなく、パーオキシドなどの過酸化化合物、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾビス系、シアゾ系などの水溶性アゾ化合物が挙げられる。

【0032】ラジカル重合触媒の添加量は一般的にはモノマーに対して1~5モル%、好ましくは1~3モル%である。重合温度は一般的には20~100℃、好ましくは35~75℃であり、重合時間は一般的には20~150時間、好ましくは30~100時間である。重合雰囲気は、大気中でも重合性に問題が生じないが、窒素などの雰囲気で行うこともできる。

【0033】本発明においては、上記カチオン系単位とアニオン系単位とからなる特定両性高分子化合物単独のみによって構成してもよいが、上記特定両性高分子化合物に所望により、従来公知の非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物及び、特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物（以下、単に両性高分子化合物と記載することもある）から選ばれる少なくとも1種の成分（以下副成分という）を添加することによって構成することもできる。

【0034】これらの従来公知の高分子化合物としては以下のものが挙げられる。非イオン性高分子化合物としては、非イオン性アクリルアミド系重合体、例えば、ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミド；ポリビ

(7)

特開平10-166718

11

12

ニルアルコールまたはポリカルボン酸ビニルの部分加水分解物を例示できる。

【0035】アニオン性高分子化合物としては、アニオン性アクリルアミド系重合体、例えば、ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミドの部分加水分解物；アクリル酸またはメタクリル酸とアクリルアミドまたはメタクリルアミドとの共重合体またはその塩類；アクリル酸またはメタクリル酸と、アクリルアミドまたはメタクリルアミドと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸から選ばれる酸との三元共重合体またはその塩類；などを例示できる。

【0036】カチオン性高分子化合物としては、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドまたはそれらの第4級化物または酸付加塩を単位とする単重合体；該単位のモノマーとアクリルアミドまたはメタクリルアミドとのモノマーとの共重合体；ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミドのマニッヒ変性物またはホフマン分解物；キトサンまたはその酸付加塩；ビニルイミダゾリンの単重合体またはそれと重合可能なモノマーとの共重合体；ポリビニルアミンまたはポリ(N-アシルビニルアミン)の部分加水分解物、またはそれらの付加塩；ポリエチレンイミン、エピハロヒドリン-アミン縮合物、ジシアンジアミド-ホルマリン縮合物等の縮合物；モノアリルアミン、ジアリルアミン、ジアリルジアルキルアンモニウムクロライド等のアリルアミン系モノマーの単重合体またはそれらの付加塩、またはそれらアリルアミン系モノマー間の共重合体、またはそれらモノマーとアクリルアミドもしくはメタクリルアミドとの共重合体；などを例示できる。

【0037】副次成分として用いる両性高分子化合物としては、下記の(A)～(C)に例示のモノマー中の(A)に例示のカチオンモノマーの少なくとも1種と、(B)に例示のアニオンモノマーの少なくとも1種との共重合体；または、(A)に例示のカチオンモノマーの少なくとも1種と、(B)に例示のアニオンモノマーの少なくとも1種と、(C)に例示のノニオンモノマーの少なくとも1種との共重合体などを例示できる。

【0038】(A)ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、もしくはジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、またはそれらの塩化メチル塩等の4級化物またはそれらの酸付加塩；塩化ジアリルジアルキルアンモニウム、ビニルピリジン、アミノメチルスチレンなどの；カチオンモノマー。

【0039】(B)アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、

またはそれらの塩類などのアニオンモノマー。

【0040】(C)アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキルエステル、カルボン酸ビニルなどのノニオンモノマー。上記副次成分の非イオン、アニオン、カチオン、両性高分子化合物の分子量は、用途によって異なるが、1,000～20,000、000、000であるのが好ましい。

【0041】特定両性高分子化合物を上記副次成分と併用して用いるときの混合比は、目的によって変えることができるが、特定両性高分子化合物：副次成分＝30～99：70～1が好ましい。

【0042】

【作用】本発明のインクジェット記録媒体の好ましい特性がいかなる作用によるものかは明らかではないが、本発明で用いた特定両性高分子化合物は、イオン密度が高いことにより溶解性が安定しており、さらに、カルボン酸とアミンとの両方が存在することによりpH安定性が良いと考えられる。特定両性高分子化合物のこれらの性質が、記録媒体例えばバルブ繊維と、特定高分子化合物と、染料との間で有効に働き、それらの働き例えばそれらの結合状態の安定化が、耐水性及び耐光性を向上させるためと推測される。

【0043】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0044】(略号)本実施例で用いられる物質について、略号をあらかじめ以下に示す。AA：モノアリルアミン、DA：ジアリルアミン、MDA：メチルジアリルアミン、DADMAC：塩化ジメチルジアリルアンモニウム、MA：マレイン酸、FA：フマル酸、Mah：無水マレイン酸、IA：イタコン酸、DM(Q)：ジメチルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル四級塩、AcAm：アクリルアミド、AcAd：アクリル酸、DA(Q)：ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化メチル四級塩、HCl：塩酸、NaOH：水酸化ナトリウム、APS：過硫酸アンモニウム、V-50：アゾビスアミジノプロパン二塩酸塩。上記の略号の中で、単重合体の前にPを付けると高分子体を表わすものとする。例えば、「P(AcAm)」は「ポリアクリルアミド」、P(DA-MA)は、DA(ジアリルアミン)とMA(マレイン酸)との共重合体を意味するものとする。

【0045】(合成例1) P(DA-MA)の合成
DA 97 g (1 mol)と3.5%塩酸104 gの混合物中に、Mah 98 g (1 mol)を添加し混合した後、水85 gで希釈し、APS 4.5 gを加えてN₂中、45℃、48時間重合反応させた。メタノール沈澱法による両性高分子化合物P(DA-MA)の収率は99%であった。N/10-NaOHを溶媒として、濃度0.5

(8) 特開平10-166718

13

0.0 g/dl. 30℃で測定したこの特定両性化合物の固有粘度(以下断らない限り同じ条件)は、1.50 dl/gであった。

【0046】(合成例2) P(AA-MA)の合成
AA 107 g (1.874 mol)とMA 174 g (1.899 mol)を水110 g中に混合し、APS 13 gを添加してN₂中で55℃で96時間、重合反応させた。反応終了後、メタノール沈殿法で得られた特定両性高分子化合物P(AA-MA)の収率は88%であった。この固有粘度は、0.5 dl/gを示した。

【0047】(合成例3) P(DADMAC-MA)の合成

DADMAC, MA, 25%アンモニアをそれぞれ16.5 g (0.1 mol), 11 g (0.1 mol), 32 g (0.05 mol)混合し、水11.5 gを添加してから、APS 0.5 gを重合開始時と24時間後に二分割して添加することによって、55℃、72時間反応させた。アセトン沈殿で得た特定両性高分子化合物P(DADMAC-MA)の収率は、26.6%であった。固有粘度は1.02を示した。

【0048】(合成例4) P(MDA-FA)の合成
MDA 55.6 g (0.5 mol)とFA 34.8 g (0.3 mol)を水 84.8 gに加えてスラリーとなし、45℃で溶解した後、V-50を2.5 g添加し、55℃で70時間重合させた。本重合体の均一水溶液の一部をメタノールで沈殿させて得た特定両性高分子化合物P(MDA-FA)の収率は、89%、固有粘度は1.35を示した。

【0049】(合成例5) P(DA-IA)の合成
DA 97.2 g (1 mol), IA 130.1 g (1 mol), 水 227.3 gの混合物を調製した後、55℃に昇温し、APS 2.28 gを添加し、次いで、55℃で24時間重合させた。重合が終了した *

微粉ケイ酸
ポリビニルアルコール
高分子化合物
水

を調製した。

【0053】この塗工用組成物を秤量60 g/m²、ステキトサイズ度20秒の市販上質紙上にワイバーで乾燥塗工量12 g/m²となるよう塗工し、常法により乾燥させて、それぞれ、実施例1～7及び比較例1～4のインクジェット記録媒体をインクジェット記録用紙として製造した。

【0054】(品質試験)次に得られたインクジェット記録紙の品質試験を行った。即ち、まずインクジェットプリンター(キャノンA-1210)を使用して、赤インク、青インク、黄インク各色のベタ印刷を施した後、下記の方法で耐水性と耐光性を評価した。

【0055】耐水性：上記印刷物を1×1 cmの大きさに

14

*後、反応物10.0 gを取り300 mlのアセトンに再沈させて、4.99 gの特定両性高分子化合物P(DA-IA)を得た(重合率99.8%)。この重合体は、pHがおおよそ1.8～3.8の間で水に不溶であった。

【0050】実施例1～7及び比較例1～4

(実施例に使用した高分子化合物)実施例1～5で使用した高分子化合物は、それぞれ、合成例1～5で合成した特定両性高分子化合物を用いた。実施例6で使用した高分子化合物は、合成例1で得たP(DA-MA)とP(DM(Q))との5:1混合物を用いた。ただし、P(DM(Q))は、おおよその分子量(以下MWと略記する)130万のジメチルアミノエチルメタクリレート塩の塩化メチル四級塩の重合体を用いた。実施例7で使用した高分子化合物は、合成例3で得たP(DADMAC-MA)とP(AcAm-DM(Q))との4:1混合物を用いた。なお、P(AcAm-DM(Q))は、AcAmとDM(Q)の仕込みモル比が2:1の共重合体でMW150万のものをを用いた。

【0051】(比較例に使用した高分子化合物)また、比較として、従来使用されているもので、かつ、比較的
低分子量のカチオン系高分子化合物を用いた。すなわち、比較例1では、ポリエチレンイミン(株)日本触媒、エポミンP-1000、MW7万、略語PEI)、比較例2では、DADMACとAcAmとの5:1共重合体(MW20万、略語P(DADMAC-AcAm))、比較例3では、塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体(MW15万、略語P(DADMAC))、比較例4では、ポリビニルアミン塩酸塩(MW50万、略語PVA_m・HCl)の高分子化合物を用いた。

【0052】(インクジェット記録媒体の製造)以上のような高分子化合物を用いて、下記組成の塗工用組成物；

100重量部
50重量部
0.5重量部
500重量部

切り25℃の水10 mlに5分間浸漬し、水に溶出した染料量を分光光度計を用いて吸光度を測定することにより測定した。この場合、上記塗工用組成物において高分子化合物を含有しない場合の吸光度をAとし、高分子化合物を含有する場合の吸光度をBとし、B/Aによって耐水性の尺度とした。言うまでもなくこの値の小さいほど耐水性は大きい。

【0056】耐光性：上記印刷物をカーボンアークフェードメーター(スガ試験機(株)製)で30時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターで測定し、照射後濃度を照射前濃度で除した百分率を耐光性の尺度とした。数値が高いほど耐光性は良好である。

【0057】それらの実施例および比較例の結果を表1

に示す。
【0058】

15

(9)

特開平10-166718

16

*【表1】

*

高分子化合物		耐水性			耐光性		
		赤	青	黄	赤	青	黄
実施例 1	P(DA-MA)	0.21	0	0	92	96	96
実施例 2	P(AA-MA)	0.21	0	0	93	94	95
実施例 3	P(DADMAC-MA)	0.22	0	0.11	93	97	96
実施例 4	P(MDA-FA)	0.25	0	0.11	95	97	98
実施例 5	P(DA-IA)	0.20	0	0	97	98	96
実施例 6	混合物 A	0.27	0	0	93	92	95
実施例 7	混合物 B	0.28	0	0.05	95	95	96
比較例 1	PEI	0.45	0.25	0.25	20	53	39
比較例 2	P(DADMAC-AcAm)	0.24	0.15	0.13	90	85	89
比較例 3	P(DADMAC)	0.31	0.15	0.14	88	87	92
比較例 4	PVAm-HCl	0.32	0.11	0.18	89	92	90

ただし、表1中、混合物A等の略語は、以下のことを意味する：

混合物A：P(DA-MA)とP(DH(Q))との5:1混合物、

混合物B：P(DADMAC-MA)とP(AcAm-DH(Q))との4:1混合物、

PEI：ポリエチレンイミン、

PVAm-HCl：ポリビニルアミン塩酸塩。

【0059】表1から明らかなように特定両性高分子化合物を用いた本発明のインクジェット記録媒体はポリエチレンイミン、ポリビニルアミン等を用いる従来品に比べ耐水性、耐光性ともにはるかに優れている。

【0060】

【発明の効果】本発明によれば、耐水性及び耐光性ともに極めて良好なインクジェット記録媒体が得られる。さらにまた、本発明で用いた特定両性高分子化合物は、水に溶解したとき、粘度が小さい。そのため、例えば、高

濃度の溶液で添加可能である等長所がある。したがって、特定両性高分子化合物で処理して、本発明のインクジェット記録媒体を製造する際に扱いやすい。そのため、本発明により、扱いやすい特定両性高分子化合物を用いて、耐水性及び耐光性ともに極めて良好なインクジェット記録媒体が得られ、該インクジェット記録媒体によってインクジェット記録方式の普及がさらに促進されるものと期待される。

特開平10-166718

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第2部門第4区分

【発行日】平成14年1月8日(2002. 1. 8)

【公開番号】特開平10-166718

【公開日】平成10年6月23日(1998. 6. 23)

【年号号数】公開特許公報10-1668

【出願番号】特願平8-340366

【国際特許分類第7版】

B41M 5/00

B05D 5/04

C08J 7/04

D21H 27/00

【F I】

B41M 5/00 B

B05D 5/04

C08J 7/04 H

D21H 5/00 Z

【手続補正書】

【提出日】平成13年8月17日(2001. 8. 17)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】全文

【補正方法】変更

【補正内容】

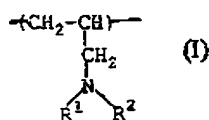
【書類名】明細書

【発明の名称】インクジェット記録媒体

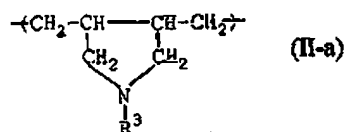
【特許請求の範囲】

【請求項1】下記の構造式(I)、(IIa)、(IIb)、(IIIa)、(IIIb)、

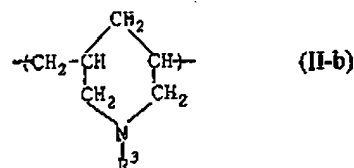
【化1】



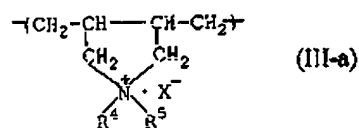
【化2】



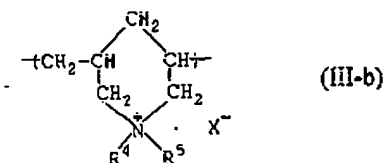
【化3】



【化4】



【化5】



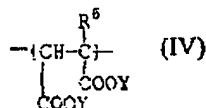
(ただし、上記式(I)、(IIa)、(IIb)、(IIIa)、(IIIb)中、 R^1 および R^2 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはシクロヘキシル基であり、 R^3 は、水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基であり、 X は、アニオンである)で示されるアリルアミン系単位、その無機酸塩および有機酸塩から選ばれるカチオン単位の少なくとも1種と、下記の構造式(IV)、

- 補 1 -

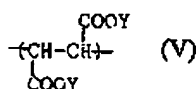
特開平10-166718

(V), (VI), (VII)

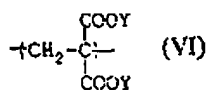
【化6】

*
*

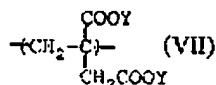
【化7】



【化8】



【化9】



(ただし上記式 (IV), (V), (VI), (VII) 中、R⁶は、水素原子またはメチル基であり、Yは、結合するカルボキシ基ごとにそれぞれに対して独立に水素、Na、K、NH₄、1/2Ca、1/2Mg、1/2Fe、1/3Al、1/3Feから選ばれるカチオンである)で示されるアニオン単位の少なくとも1種とを有する特定両性高分子化合物で紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を処理してなることを特徴とするインクジェット記録媒体。

【請求項2】 上記の特定両性高分子化合物とともに、非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物および上記の特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種で紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を処理してなることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録媒体。

【請求項3】 請求項1または2に記載のインクジェット記録媒体に染料を含む水性インクの液滴を付着させることを特徴とするインクジェット記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はインクジェット記録媒体に関する。詳しくは水性インク画像の耐水性及び耐光性に秀れたインクジェット記録媒体に関する。さらに、本発明は、インクジェット記録媒体に水性インクの液滴を付着させることにより記録を行うインクジェット記録方法であって、かつ、耐水性及び耐光性の良い記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】インクジェット記録方式は製版の必要がなく、かつ現象定着をも必要とせず媒体に直接的に画像を形成する印刷方式として、またカラー化が容易であること等から情報記録の分野において近年著しい伸びを見せている。

【0003】一般にインクジェット記録は直径数十ミクロンの細孔からインクを加圧噴出させ、数mmまたは数十mm離れた記録媒体上にドット記録を行うものであり、インクジェット記録に用いられるインクの染料は噴射の信頼性と画像濃度特性が要求されるため水溶性の直接染料、酸性染料、反応染料等が用いられている。しかしこれ等染料は水に対する溶解度が極めて大きいため、当然のことながら形成された後の画像に耐水性がなくインクジェット記録した印刷物を屋外に提示した場合、雨等により記録物ににじみが生じたり、また高湿下で長期保存するだけでもにじみが生じることもある。

【0004】これを改善する方法の1つとして、記録媒体をあらかじめカチオン性高分子陽解質で処理する方法（例えば、特開昭56-84992号公報、特開昭59-20696号公報）が提案されている。

【0005】しかし、これらの方法は、また耐水化付与の目的もある程度は達成することができるが、まだ十分ではなく、一層水に対する堅牢度の高いものの開発が望まれている。さらに、インクに水溶性染料を用いる第2の問題点としては耐光性が劣る点が挙げられる。すなわちこれ等の染料を用いたインクにより形成した画像の耐光性は十分でなくフェードメーター30時間照射により大きく退色し改善の必要が指摘されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、さらに耐水性及び耐光性の良いインクジェット記録媒体およびそれを用いるインクジェット記録方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは水性インク画像の耐水性および耐光堅牢度を改善したインクジェット記録媒体を得るために鋭意研究した結果、紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を特定の両性高分子化合物で処理することにより耐水性および耐光堅牢度を同時に達成できることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

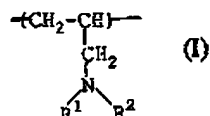
【0008】本発明は、下記の構造式 (I), (IIa), (IIb), (IIIa), (IIIb)

【0009】

- 論 2 -

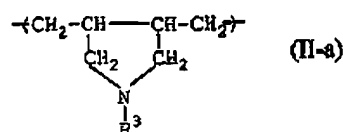
特開平10-166718

【化10】



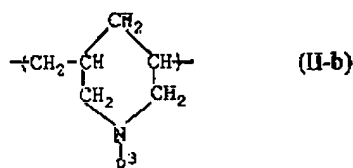
【0010】

【化11】



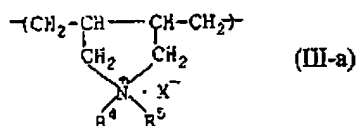
【0011】

【化12】



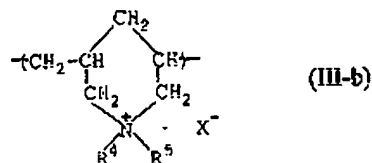
【0012】

【化13】



【0013】

【化14】

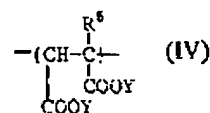


(ただし、上記式 (I)、(IIa)、(IIb)、(IIIa)、(IIIb) 中、 R^1 および R^2 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはシクロヘキシル基であり、 R^3 は、水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基であり、 R^4 および R^5 は、それぞれに独立に水素原子、メチル基、エチル基またはベンジル基であり、 X は、アニオンである) で示されるアリルアミン系単位。その無機酸塩および有機酸塩から選ばれるカチオン単位の少なくとも1種と。下記の構造式 (IV)。

(V)、(VI)、(VII)

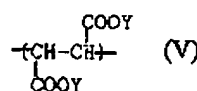
【0014】

【化15】



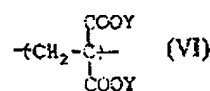
【0015】

【化16】



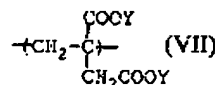
【0016】

【化17】



【0017】

【化18】



(ただし上記式 (IV)、(V)、(VI)、(VII) 中、 R^6 は、水素原子またはメチル基であり、 Y は、結合するカルボキシ基ごとにそれぞれに対して独立に水素、 Na 、 K 、 NH_4 、 $1/2\text{Ca}$ 、 $1/2\text{Mg}$ 、 $1/2\text{Fe}$ 、 $1/3\text{Al}$ 、 $1/3\text{Fe}$ から選ばれるカチオンである) で示されるアニオン単位の少なくとも1種とを有する特定両性高分子化合物 (以下、特定両性高分子化合物と略することもある) で紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を処理してなることを特徴とするインクジェット記録媒体である。また、本発明のインクジェット記録媒体では、処理剤として上記の特定両性高分子化合物とともに、非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物および上記の特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物から選ばれる少なくとも1種を用いても良い。さらに、本発明は、上記のインクジェット記録媒体に染料を含む水性インクの液滴を付着させることを特徴とするインクジェット記録方法である。

【0018】本発明のインクジェット記録媒体は、紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を上記の特定両性高分子化合物で処理することを必須技術要件とするものであり、この必須技術要件により水性インク画像の耐水性および耐光性堅牢度を向上させたものである。本発明のインクジェット記録媒体において、紙、プラス

特開平10-166718

チックフィルム、布帛または皮の表面の全体に特定両性高分子化合物が存在していても良く、また、上記表面の一部に特定両性高分子化合物が存在していても構わない。

【0019】なお、本発明において、インクジェット記録とは、近年若しくは使用されてきているブロッタ記録も含むものとする。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の記録媒体において、基材は、その表面を特定両性高分子化合物で処理できるものなら特に限定されないが、特定両性高分子化合物での処理のしやすさから、主として、紙またはプラスチックフィルムが用いられ、布帛、皮等も使用できる。プラスチックフィルムの素材は、塩化ビニル、ポリプロピレン、ポリエステル等を例示できる。

【0021】本発明において、特定両性高分子化合物で紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を処理する方法としては、以下の方法がある。

(1) 特定両性高分子化合物を水溶液とし、必要ならば、通常使用されるバインダー、例えば酸化デンプン、ポリビニルアルコール等と混合し、サイズプレス、ロールコーター等のコーターにより原紙に塗工する。

(2) 紙に、インク吸収能力の高い顔料（例えば合成シリカ、合成アルミナ、炭酸カルシウム等）を含むバインダーで塗布し、形成したコート上の表面にエアナイフコーター、スプレー等で特定両性高分子化合物水溶液を適用する。

(3) 上記顔料、バインダーからなる塗液中に上記の特定両性高分子化合物を添加し、その塗液を塗布する。

(4) プラスチック、布帛、皮製品等の表面に、特定両性高分子化合物の水溶液を、塗布または浸漬することによってそれらの表面に付着させて塗層を形成する。

(5) インクジェット記録媒体に、染料を含む水性インクの液滴を付着させる直前に、インクジェット記録媒体の少なくとも記録形成領域に特定両性高分子化合物を付着させるようにする。

【0022】上記(1)で、特定両性高分子化合物を紙に塗工するとき、例えば、0.03～5 W/V%の特定両性高分子化合物を含む塗工液を製造し、塗工液を、通常、乾燥塗工で1～50 g/m²にすることができる。

【0023】本発明のインクジェット記録媒体に画像を形成するために使用される水性インクは染料として水溶性の直接染料、酸性染料、反応性染料のうち少なくとも1種を含有すべきである。かかる染料は分子中にスルホン酸基、カルボキシ基などのアニオン基を有することにより水溶性が付与されているが、かかる染料を被記録体（インクジェット記録媒体）の表面に付着、吸収させると、染料中のアニオン基と被記録媒体中のカチオン基がイオン結合して水不溶性の塩が形成され、この際、高

イオン密度を有する特定両性高分子化合物が特に有効であるものと考えられる。

【0024】本発明に用いる特定両性高分子化合物は、カチオン系モノマーとアニオン系モノマーとを共重合させて得ることができる。

【0025】カチオン系モノマーの具体例としては、以下のものが挙げられる。

(1) モノアリルアミン、N-メチルアリルアミン、N-エチルアリルアミン、N,N-ジメチルアリルアミン、N,N-ジエチルアリルアミン、N-シクロヘキシルアリルアミン、N-メチル-N-シクロヘキシルアリルアミン、N-エチル-N-シクロヘキシルアリルアミン、N,N-ジシクロヘキシルアリルアミンなどのモノアリルアミン類

【0026】(2) ジアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-エチルジアリルアミン、N-ベンジルジアリルアミン、塩化ジアリルジメチルアンモニウム、臭化ジアリルジメチルアンモニウム、沃化ジアリルジメチルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジメチルアンモニウム、塩化ジアリルジエチルアンモニウム、臭化ジアリルジエチルアンモニウム、沃化ジアリルジエチルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジエチルアンモニウム、塩化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、臭化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、沃化ジアリルメチルベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルメチルベンジルアンモニウム、塩化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、臭化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、沃化ジアリルエチルベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルエチルベンジルアンモニウム、塩化ジアリルジベンジルアンモニウム、臭化ジアリルジベンジルアンモニウム、沃化ジアリルジベンジルアンモニウム、メチル硫酸ジアリルジベンジルアンモニウム、などのジアリルアミン類

【0027】前記(1)または(2)のモノアリルアミン類またはジアリルアミン類においては夫々のアミン類の塩酸塩、硫酸塩、硝酸塩、りん酸塩などの有機酸塩、または酢酸塩などの有機酸塩等を、共重合用の出発モノマーとしても良く、またこれらの塩類を出発モノマーとしては用いず、下記のアニオン系モノマーとの共重合後に上記の酸成分（有機酸または無機酸）を添加混合することによって当該酸成分を共重合体の中に含ませることができる。

【0028】一方、アニオン系モノマーの具体例としては、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸、またはそれら酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などが挙げられる。

【0029】本発明で特に好ましい特定両性高分子化合物は、上記カチオン系モノマーとして、モノアリルアミン、ジアリルアミン、N-メチルジアリルアミン、N-ベンジルジアリルアミン、塩化ジアリルメチルアンモニ

特開平10-166718

ウム、塩化ジアルキルジメチルアンモニウムの中の少なくとも1種を用い、これをアニオン系モノマーのマレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸のうちの少なくとも1種と共重合させて得られる共重合体であり、この共重合体において、カチオン単位／アニオン単位の共重合モル比は5／1～1／3が好ましく、3／1～1／2が特に好ましい。この共重合体の分子量は、通常、1,000～500、000であり、好ましくは、1000～200、000である。この特定両性高分子化合物は、分子量が比較的小さく、そのため、水溶液にしたとき、粘度が高くないので、取扱い、好ましい。

【0030】次に、特定両性高分子化合物の製造方法について述べる。まず、カチオン系モノマーとアニオン系モノマーとを水に混合する。カチオン系モノマー／アニオン系モノマーのモル比は上述のように5／1～1／3が好ましく、3／1～1／2が特に好ましい。上記モル比が5／1を超える場合および1／3に満たない場合、重合収率が急速に低下する。重合時の水中におけるモノマー濃度はモノマーの種類によって異なるが、通常10～75％である。

【0031】この共重合反応は、ラジカル重合反応であり、ラジカル重合触媒の存在下に行われる。ラジカル重合触媒の種類は特に限定されるものではなく、パーオキシド、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウムなどの過硫酸塩、アゾビス系、ジアゾ系などの水溶性アゾ化合物が挙げられる。

【0032】ラジカル重合触媒の添加量は一般的にはモノマーに対して1～5モル％、好ましくは1～3モル％である。重合温度は一般的には20～100℃、好ましくは35～75℃であり、重合時間は一般的には20～150時間、好ましくは30～100時間である。重合雰囲気は、大気中でも重合性に問題が生じないが、窒素などの雰囲気で行うこともできる。

【0033】本発明においては、上記カチオン系単位とアニオン系単位とからなる特定両性高分子化合物単独で紙、プラスチックフィルム、布帛または皮の表面を処理してもよいが、上記の特定両性高分子化合物とともに所望により、従来公知の非イオン性高分子化合物、カチオン性高分子化合物、アニオン性高分子化合物及び、上記の特定両性高分子化合物以外の両性高分子化合物（以下、単に両性高分子化合物と記載することもある）から選ばれる少なくとも1種の成分（以下副次成分という）で処理することもできる。

【0034】これらの従来公知の高分子化合物としては以下のものが挙げられる。非イオン性高分子化合物としては、非イオン性アクリルアミド系重合体、例えば、ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミド；ポリビニルアルコールまたはポリカルボン酸ビニルの部分加水分解物を例示できる。

【0035】アニオン性高分子化合物としては、アニオン性アクリルアミド系重合体、例えば、ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミドの部分加水分解物；アクリル酸またはメタクリル酸とアクリルアミドまたはメタクリルアミドとの共重合体またはその塩類；アクリル酸またはメタクリル酸と、アクリルアミドまたはメタクリルアミドと、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルメチルスルホン酸から選ばれる酸との三元共重合体またはその塩類；などを例示できる。

【0036】カチオン性高分子化合物としては、ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリルアミドまたはそれらの第4級化物または酸付加塩を単位とする単体重合体；該単位のモノマーとアクリルアミドまたはメタクリルアミドモノマーとの共重合体；ポリアクリルアミドまたはポリメタクリルアミドのマンニヒ変性物またはホフマン分解物；キトザンまたはその酸付加塩；ビニルイミダゾリンの単体重合体またはそれと重合可能なモノマーとの共重合体；ポリビニルアミンまたはポリ（N-アシルビニルアミン）の部分加水分解物、またはそれらの付加塩；ポリエチレンイミン、エビハロヒドリン-アミン縮合物、ジシアンジアミド-ホルマリン縮合物等の縮合物；モノアリルアミン、ジアリルアミン、ジアリルジアルキルアンモニウムクロライド等のアリルアミン系モノマーの単体重合体またはそれらの付加塩、またはそれらアリルアミン系モノマー間の共重合体、またはそれらモノマーとアクリルアミドもしくはメタクリルアミドとの共重合体；などを例示できる。

【0037】副次成分として用いる両性高分子化合物としては、下記の（A）～（C）に例示のモノマー中の（A）に例示のカチオンモノマーの少なくとも1種と、（B）に例示のアニオンモノマーの少なくとも1種との共重合体；または、（A）に例示のカチオンモノマーの少なくとも1種と、（B）に例示のアニオンモノマーの少なくとも1種と、（C）に例示のノニオンモノマーの少なくとも1種との共重合体などを例示できる。

【0038】（A）ジアルキルアミノアルキルアクリレート、ジアルキルアミノアルキルメタクリレート、ジアルキルアミノアルキルアクリルアミド、もしくはジアルキルアミノアルキルメタクリルアミド、またはそれらの塩化メチル塩等の4級化物またはそれらの酸付加塩；塩化ジアルキルジアルキルアンモニウム、ビニルピリジン、アミノメチルスチレンなどのカチオンモノマー

【0039】（B）アクリル酸、メタクリル酸、ビニルスルホン酸、アリルスルホン酸、メタリルスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、またはそれらの塩類などのアニオンモノマー

【0040】（C）アクリルアミド、メタクリルアミド、アクリル酸アルキルエステル、メタクリル酸アルキ

特開平10-166718

ルエステル、カルボン酸ビニルなどのノニオンモノマー
上記副次成分の非イオン、アニオン、カチオン、両性高
分子化合物の分子量は、用途によって異なるが、1,000
～20,000,000,000であるのが好ましい。

【0041】特定両性高分子化合物を上記副次成分と併
用して用いるときの混合比は、目的によって変えること
ができるが、特定両性高分子化合物：副次成分＝30～
99：70～1が好ましい。

【0042】

【作用】本発明のインクジェット記録媒体の好ましい特
性がいかなる作用によるものかは明らかではないが、本
発明で用いた特定両性高分子化合物は、イオン密度が高
いことにより溶解性が安定しており、さらに、カルボン
酸とアミンとの両方が存在することによりpH安定性が
良いと考えられる。このような特性を有する特定両性高
分子化合物が、記録媒体の基材例えばバルブ繊維と、染
料との間で有効に働き、それらの結合状態が安定化し
て、耐水性及び耐光性を向上させるためと推測される。

【0043】

【実施例】以下実施例によって本発明をさらに詳細に説
明するが、本発明はこれらの実施例によって限定される
ものではない。

【0044】（略号）本実施例で用いられる物質につい
て、略号をあらかじめ以下に示す。AA：モノアリルア
ミン、DA：ジアリルアミン、MDA：メチルジアリル
アミン、DADMAC：塩化ジメチルジアリルアンモニウ
ム、MA：マレイン酸、FA：フマル酸、Mah：無
水マレイン酸、IA：イタコン酸、DM(Q)：ジメチ
ルアミノエチルメタクリレートの塩化メチル四級塩、A
cAm：アクリルアミド、AcAd：アクリル酸、DA
(Q)：ジメチルアミノプロピルアクリルアミドの塩化
メチル四級塩、HCl：塩酸、NaOH：水酸化ナトリウ
ム、APS：過硫酸アンモニウム、V-50：アジビ
スアミノプロパン二塩酸塩上記の略号の中で、単量体
の前にPを付けると高分子体を表すものとする。例え
ば、「P(AcAm)」は「ポリアクリルアミド」、P
(DA-MA)は、DA(ジアリルアミン)とMA(マ
レイン酸)との共重合体を意味するものとする。

【0045】（合成例1）P(DA-MA)の合成
DA 97 g (1 mol) と 35%塩酸 104 g の混合物
中に、Mah 98 g (1 mol) を添加し混合した後、
水 85 g で希釈し、APS 4.5 g を加えてN₂中、4
5℃、48時間重合反応させた。メタノール沈殿法によ
る両性高分子化合物P(DA-MA)の収率は99%で
あった。N/10-NaOHを溶媒として、濃度0.5
00 g/dl、30℃で測定したこの特定両性化合物
の固有粘度（以下断らない限り同じ条件）は、1.50
dl/gであった。

【0046】（合成例2）P(AA-MA)の合成
AA 107 g (1.874 mol) と MA 174 g

(1.899 mol) を水 110 g 中に混合し、APS
13 g を添加してN₂中で55℃で96時間、重合反応
させた。反応終了後、メタノール沈殿法で得られた特定
両性高分子化合物P(AA-MA)の収率は88%であ
った。この固有粘度は、0.5 dl/gを示した。

【0047】（合成例3）P(DADMAC-MA)
の合成

DADMAC、MA、25%アンモニアをそれぞれ1
6.5 g (0.1 mol)、11 g (0.1 mol)、
32 g (0.05 mol) 混合し、水 11.5 g を添加
してから、APS 0.5 g を重合開始時と24時間後
に二分割して添加することによって、55℃、72時間
反応させた。アセトン沈殿で得た特定両性高分子化合物
P(DADMAC-MA)の収率は、26.6 gであ
った。固有粘度は1.02を示した。

【0048】（合成例4）P(MDA-FA)の合成
MDA 55.6 g (0.5 mol) と FA 34.8 g
(0.3 mol) を水 84.8 g に加えてスラリーとな
し、45℃で溶解した後、V-50を2.5 g 添加し、
55℃で70時間重合させた。重合体の均一水溶液の
一部をメタノールで沈殿させて得た特定両性高分子化
合物P(MDA-FA)の収率は、89%、固有粘度は
1.35を示した。

【0049】（合成例5）P(DA-IA)の合成
DA 97.2 g (1 mol)、IA 130.1 g (1
mol)、水 227.3 g の混合物を調製した後、5
5℃に昇温し、APS 2.28 g を添加し、次いで、
55℃で24時間重合させた。重合が終了した後、反応
物 10.0 g を取り300 ml のアセトンに再沈させ
て、4.99 g の特定両性高分子化合物P(DA-
IA)を得た（重合率99.8%）。この重合体は、pH
がおよそ1.8～3.8の間で水に不溶であった。

【0050】実施例1～7及び比較例1～4

（実施例に使用した高分子化合物）実施例1～5で使用
した高分子化合物は、それぞれ、合成例1～5で合成し
た特定両性高分子化合物を用いた。実施例6で使用した
高分子化合物は、合成例1で得たP(DA-MA)とP
(DM(Q))との5：1混合物を用いた。ただし、P
(DM(Q))は、およそその分子量（以下MWと略記す
る）130万のジメチルアミノエチルメタクリレートの
塩化メチル四級塩の重合体を用いた。実施例7で使
用した高分子化合物は、合成例3で得たP(DADMAC-
MA)とP(AcAm-DM(Q))との4：1混合物
を用いた。なお、P(AcAm-DM(Q))は、A
cAmとDM(Q)の仕込みモル比が2：1の共重合物
でMW150万のものをを用いた。

【0051】（比較例に使用した高分子化合物）また、
比較として、従来使用されているもので、かつ、比較的
低分子量のカチオン系高分子化合物を用いた。すなわ
ち、比較例1では、ポリエチレンイミン（MW7万、略

- 補 6 -

特開平10-166718

語PEI)、比較例2では、DADMACとAcAmとの5:1共重合体(MW20万、略語P(DADMAC-AcAm))、比較例3では、塩化ジメチルジアリルアンモニウム重合体(MW15万、略語P(DADMAC))、比較例4では、ポリビニルアミン塩酸塩(MW50万、略語PVAm-HCl)の高分子化合物を用いた。

【0052】(インクジェット記録媒体の製造) 上記の高分子化合物を用いて、その0.5重量部に微粉ケイ酸100重量部、ポリビニルアルコール50重量部、水500重量部を混合して塗工用組成物を調製した。

【0053】この塗工用組成物を秤量60g/m²、ステキトサイズ度20秒の市販上質紙上にワイバーで乾燥塗工量12g/m²となるよう塗工し、常法により乾燥させて、それぞれ、実施例1～7及び比較例1～4のインクジェット記録媒体(インクジェット記録用紙)を製造した。

【0054】(品質試験) 次に得られたインクジェット記録紙の品質試験を行った。即ち、インクジェットプリンター(キャノンA-1210)を使用して、赤イン *

*ク、青インク、黄インク各色のベタ印刷を施した後、下記の方法で耐水性と耐光性を評価した。

【0055】耐水性: 上記印刷物を1cm×1cmの大きさに切り25℃の水10mlに5分間浸漬し、水に溶出した染料量を分光光度計を用いて吸光度を測定することにより測定した。この場合、塗工用組成物において高分子化合物を含有しない場合の吸光度をAとし、高分子化合物を含有する場合の吸光度をBとし、B/Aによって耐水性の尺度とした。言うまでもなくこの値の小さいほど耐水性は大きい。

【0056】耐光性: 上記印刷物をカーボンアークフェードメーター(スガ試験機(株)製)で30時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーターで測定し、照射後濃度を照射前濃度で除した百分率を耐光性の尺度とした。数値が高いほど耐光性は良好である。

【0057】それらの実施例および比較例の結果を表1に示す。

【0058】

【表1】

	高分子化合物	耐 水 性			耐 光 性		
		赤	青	黄	赤	青	黄
実施例1	P(DA-MA)	0.21	0	0	92	95	96
実施例2	P(AA-MA)	0.21	0	0	93	94	95
実施例3	P(DADMAC-MA)	0.22	0	0.11	92	97	96
実施例4	P(KDA-PA)	0.25	0	0.11	95	97	98
実施例5	P(OA-MA)	0.29	0	0	97	98	96
実施例6	混合物A	0.27	0	0	93	92	95
実施例7	混合物B	0.28	0	0.05	95	95	96
比較例1	PEI	0.43	0.25	0.25	80	58	80
比較例2	P(DADMAC-AcAm)	0.24	0.15	0.13	80	85	89
比較例3	P(DADMAC)	0.21	0.15	0.14	88	87	92
比較例4	PVAm-HCl	0.22	0.11	0.18	89	92	96

ただし、表1中、混合物A等の略語は、以下のことを意味する:

混合物A: P(DA-MA)とP(BI(Q))との5:1混合物、

混合物B: P(DADMAC-MA)とP(AcAm-BI(Q))との4:1混合物、

PEI: ポリエチレンイミン、

PVAm-HCl: ポリビニルアミン塩酸塩。

【0059】表1から明らかなように特定両性高分子化合物を用いた本発明のインクジェット記録媒体はポリエチレンイミン、ポリビニルアミン等を用いる従来品に比べ耐水性、耐光性ともにはるかに優れている。

【0060】

【発明の効果】 本発明によれば、特定両性高分子化合物を用いることにより、耐水性及び耐光性ともに極めて良好なインクジェット記録媒体が得られる。また、特定両

性高分子化合物は、水に溶解したときの粘度が小さいため、例えば、高濃度の溶液で処理可能である等長所があり、インクジェット記録媒体を製造する際に扱いやすい。従って、本発明により、扱いやすい特定両性高分子化合物を用いて、耐水性及び耐光性ともに極めて良好なインクジェット記録媒体が得られ、該インクジェット記録媒体によってインクジェット記録方式の普及がさらに促進されるものと期待される。